

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Kelvin 方程的一种理论推导

闫红* 王小松 朱如曾

(中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 从液滴平衡条件推导出严格意义的 Kelvin 方程, 验证了其在宏观尺度可以转化为经典形式. 利用 Tolman 方程, 在考虑表面张力与曲率半径关系的条件下, 给出在液体压缩性可忽略时, 饱和蒸气压、蒸气密度、蒸气摩尔体积和曲率半径等关系; 液体压缩性不可忽略时, 得出以等温压缩系数和 Tolman 长度表示的饱和蒸气压与液滴半径的关系.

关键词: Kelvin 方程; Tolman 方程; 表面张力; 饱和蒸气压; 曲率半径
中图分类号: O642

Derivation of the Kelvin Equation

YAN Hong* WANG Xiao-Song ZHU Ru-Zeng

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract: The exact Kelvin equation is deduced from the equilibrium condition of liquid drops. It is easily translated into the classical macroscale expression. The relationship between surface tension and curvature radius is a key point in microscale. Use of the Tolman equation allows us to obtain formulae for incompressible liquid drops and this relates the curvature radius to saturation vapor pressure, vapor density, and vapor molar volume. The Kelvin equation for a compressible liquid is also given while the compression coefficient and the Tolman length are introduced into the expression.

Key Words: Kelvin equation; Tolman equation; Surface tension; Saturation vapor pressure; Curvature radius

表面张力和饱和蒸汽压的关系, 是毛细理论中的内容. 在王竹溪《热力学简程》^[1]中详细给出了两个表达式:

$$p-p_0 = \frac{2\sigma\nu_\alpha}{(\nu_\beta - \nu_\alpha)r} \quad (1)$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma\nu_\alpha}{RT r} \quad (2)$$

式(2)通常称为 Kelvin 方程^[2], 是经典毛细作用的基本方程^[3]之一. 这里, p 和 p_0 分别代表液体弯曲液面和平液面的饱和蒸气压, ν_α 和 ν_β 分别是液体和气体的摩尔体积, 下标 α 和 β 分别代表液相和蒸

汽, σ 为表面张力, R 为气体常数, T 为温度. 蒸汽压随液滴大小而变的现象在许多天然和人工过程中十分重要. 例如: 蒸汽凝结时的过冷、液体沸腾时的过热、毛细凝结、小粒子的黏附等等.

目前 Kelvin 方程的研究集中于实验方面的探讨和一些基本概念的认识上^[4-11]. 当研究对象进入微、纳米尺度时, 作为 Kelvin 方程理论基础的曲率引起的压强差很小, 表面层的厚度和结构可忽略, 表面张力和曲率半径无关等假设将不再成立. 纳米科技的发展使一些基本的理论框架必须重新建立, 在更广泛的意义上研究 Kelvin 方程有理论和实践上

Received: December 1, 2008; Revised: December 29, 2008; Published on Web: February 23, 2009.

*Corresponding author. Email: yanh@lnm.imech.ac.cn; Tel: +8610-82543963.

国家自然科学基金(10772189)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

的重要价值. 本文将以表面张力与曲率半径变化规律为基础, 给出 Kelvin 方程全新的认识.

1 严格理论分析

有曲面分界的平衡满足热平衡、力学平衡和相变平衡, 本文讨论均是在确定温度下进行, 对于液-气平衡系统, 相变平衡给出,

$$\begin{cases} d\mu = \nu_\beta dp_\beta = \nu_\alpha dp_\alpha \\ d\mu = dp_\beta / \rho_\beta = dp_\alpha / \rho_\alpha \end{cases} \quad (3)$$

式中, μ 为化学势, p_α 和 p_β 分别代表液相和气相压强, ρ_α 和 ρ_β 为液相和气相密度.

在微观尺度对于 Gibbs 张力表面^[12], Laplace 方程仍然成立, 有 $p_\alpha = p_\beta + 2\sigma/r$, 这是力学平衡条件, 其中 r 和 σ 指 Gibbs 张力表面半径和对应于张力表面的表面张力, 代入式(3)得

$$\begin{aligned} d\mu &= \frac{dp_\beta}{\rho_\beta} = \frac{1}{\rho_\alpha} (dp_\beta + d(2\sigma r^{-1})) \\ &= \frac{1}{\rho_\alpha} \left(dp_\beta + \frac{2}{r} d\sigma + 2\sigma dr^{-1} \right) \\ &= \frac{1}{\rho_\alpha} \left(1 + \frac{2}{r} \frac{d\sigma}{dp_\beta} + 2\sigma \frac{dr^{-1}}{dp_\beta} \right) dp_\beta \end{aligned} \quad (4)$$

进而可以得到式(5),

$$\begin{aligned} \frac{\nu_\beta}{\nu_\alpha} &= 1 + \frac{2}{r} \frac{d\sigma}{dp_\beta} + 2\sigma \frac{dr^{-1}}{dp_\beta} \\ &= 1 + \frac{2}{r} \frac{d\sigma}{dr} \frac{dr}{dp_\beta} - \frac{2\sigma}{r^2} \frac{dr}{dp_\beta} \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} &= 1 + \frac{2}{r} \frac{d\sigma}{dp_\beta} + 2\sigma \frac{dr^{-1}}{dp_\beta} \\ &= 1 + \frac{2}{r} \frac{d\sigma}{dr} \frac{dr}{dp_\beta} - \frac{2\sigma}{r^2} \frac{dr}{dp_\beta} \end{aligned} \quad (5b)$$

式(5)是严格意义的精确 Kelvin 方程, 式(1)和(2)作为式(5)的特例证明如下.

宏观尺度, 表面张力是物质的性质, σ 和 r 无关, 则式(5a)变为

$$\frac{\nu_\beta}{\nu_\alpha} = 1 - \frac{2\sigma}{r^2} \frac{dr}{dp_\beta} \quad (6)$$

得到,

$$dp_\beta = \frac{2\sigma}{r^2} dr \left(\frac{\nu_\alpha}{\nu_\alpha - \nu_\beta} \right) \quad (7)$$

对式(7)积分, $\int_p^{p_0} dp_\beta = \int_r^\infty \frac{2\sigma}{r^2} dr \left(\frac{\nu_\alpha}{\nu_\alpha - \nu_\beta} \right)$,

即 $p - p_0 = \frac{2\sigma\nu_\alpha}{(\nu_\beta - \nu_\alpha)r}$.

由式(6)得到

$$\frac{2\sigma}{r^2} dr = \frac{\nu_\alpha - \nu_\beta}{\nu_\alpha} dp_\beta \quad (8)$$

因为 ν_α 远小于 ν_β , 由式(8)可得,

$$\frac{2\sigma\nu_\alpha}{r^2} dr = -\nu_\beta dp_\beta \quad (9)$$

利用理想气体状态方程, 式(9)变为

$$\frac{2\sigma\nu_\alpha}{r^2} dr = -\frac{RT}{p_\beta} dp_\beta \quad (10)$$

对式(10)积分, 即 $\int_r^\infty \frac{2\sigma\nu_\alpha}{r^2} dr = \int_p^\infty -\frac{RT}{p_\beta} dp_\beta$, 得到式(2).

2 Kelvin 方程理论推导

目前表面张力的尺度效应令人关注^[13-17], 这与 Kelvin 方程研究联系紧密. 1949 年 Tolman^[18]在 Gibbs 毛细理论下, 研究了液滴尺度大小对表面张力的影响, 得到 Tolman 方程,

$$\sigma/\sigma_0 = 1/(1+2\delta/r) \quad (11)$$

σ 和 σ_0 分别为同一温度下半径为 r 的液滴和平液面的表面张力, δ 称为 Tolman 长度, 说明平液面和弯曲液面表面张力的差值可以用 δ 修正. 著名的 Gibbs-Tolman-Koenig-Buff^[19-21]方程在将 δ 看作常数条件下得到 Tolman 方程, δ 和 σ_0 在温度一定和较广泛尺度下作为定值.

对式(5)右端分析, 有

$$\frac{d\sigma}{dr} = -\frac{\sigma_0}{(1+2\delta/r)^2} \frac{d(1+2\delta/r)}{dr} = -\frac{2\sigma_0\delta}{(r+2\sigma)^2} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{2}{r} \frac{d\sigma}{dr} \frac{dr}{dp_\beta} - \frac{2\sigma}{r^2} \frac{dr}{dp_\beta} &= \frac{4\sigma_0\delta}{r(r+2\delta)^2} \frac{dr}{dp_\beta} - \frac{2\sigma_0}{r(r+2\delta)} \frac{dr}{dp_\beta} \\ &= \left[\frac{4\sigma_0\delta}{r(r+2\delta)^2} - \frac{2\sigma_0}{r(r+2\delta)} \right] \frac{dr}{dp_\beta} \\ &= -\frac{2\sigma_0}{(r+2\delta)^2} \frac{dr}{dp_\beta} \end{aligned} \quad (13)$$

液体物态方程与体胀系数和等温压缩系数有关, 体胀系数是温度函数, 与压强近似无关. 压缩系数取值较小, 在一定温度范围可看作常数. 本文对液体的讨论从压缩性可忽略和不可忽略两方面进行.

人们在很多情况下将实际气体当作理想气体处理, 但为了更精确地反映真实气体状态, 我们利用 Onnes^[22]提出的以级数表示的实际气体物态方程形式

$$\nu = \frac{A}{p} + B + Cp + Dp^2 + \dots \quad (14)$$

$$p = \frac{A}{\nu} + \frac{B'}{\nu^2} + \frac{C'}{\nu^3} + \frac{D'}{\nu^4} + \dots \quad (15)$$

式中, p 和 ν 分别为气体压强和体积, A, B, C, D, B', C', D' 等都是温度函数, 称为维里系数.

2.1 忽略液体可压缩

整理式(5a)得到

$$\frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{\nu_\alpha} = \frac{2}{r} \frac{d\sigma}{dr} \frac{dr}{dp_\beta} - \frac{2\sigma}{r^2} \frac{dr}{dp_\beta} \quad (16)$$

因为 ν_α 远小于 ν_β , ν_α 在近似忽略液体可压缩性条件下认为是常数, 将式(13)代入式(16)得到,

$$\frac{\nu_\beta}{\nu_\alpha} = -\frac{2\sigma_0}{(r+2\delta)^2} \frac{dr}{dp_\beta}, \text{ 即 } \nu_\beta dp_\beta = -\frac{2\sigma_0 \nu_\alpha}{(r+2\delta)^2} dr \quad (17)$$

将式(14)代入式(17), 积分

$$\int_p^{p_0} \left(\frac{A}{p_\beta} + B + Cp_\beta + Dp_\beta^2 + \dots \right) dp_\beta = \int_r^\infty -\frac{2\sigma_0 \nu_\alpha}{(r+2\delta)^2} dr$$

$$A \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) + B(p_0 - p) + \frac{C(p_0 - p)^2}{2} + \frac{D(p_0 - p)^3}{3} + \dots$$

$$= \frac{2\sigma_0 \nu_\alpha}{r+2\delta} \quad (18)$$

式(18)给出液滴弯曲面和平液面饱和蒸气压和液滴半径的关系.

将式(15)代入式(17), 积分

$$\int_\nu^{\nu_0} \nu_\beta d \left(\frac{A}{\nu_\beta} + \frac{B'}{\nu_\beta^2} + \frac{C'}{\nu_\beta^3} + \frac{D'}{\nu_\beta^4} + \dots \right) = \int_r^\infty -\frac{2\sigma_0 \nu_\alpha}{(r+2\delta)^2} dr,$$

得到

$$-A \ln \left(\frac{\nu_0}{\nu} \right) + 2B' \left(\frac{1}{\nu_0} - \frac{1}{\nu} \right) + \frac{3C'}{2} \left(\frac{1}{\nu_0^2} - \frac{1}{\nu^2} \right) +$$

$$\frac{4D'}{3} \left(\frac{1}{\nu_0^3} - \frac{1}{\nu^3} \right) + \dots = \frac{2\sigma_0 \nu_\alpha}{r+2\delta} \quad (19)$$

式(19)是液滴弯曲面和平液面蒸气摩尔体积和液滴半径的关系.

对于界面现象研究, 密度统计很重要, 比如对界面层的确定和分析^[23-25], 现在给出进一步的推导. 式(5b)结合式(1)可给出

$$\frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} - 1 = -\frac{2\sigma_0}{(r+2\delta)^2} \frac{dr}{dp_\beta} \quad (20)$$

$\frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} - 1 \approx \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} = \frac{c_1}{\rho_\beta}$, 为便于计算, 令 $\rho_\alpha = c_1$, c_1 是常量, 认

为液相密度与外界压力没有关系, 这一点对气相不成立.

整理式(20)并积分,

$$\int_p^{p_0} \frac{c_1}{\rho_\beta} dp_\beta = \int_r^\infty -\frac{2\sigma_0}{(r+2\delta)^2} dr \quad (21)$$

式(15)可以转化为 $p = ep + fp^2 + \dots$, ρ 是密度量纲, e 和 f 为展开系数, 可以看到 $p = ep$ 相当于理想气体状态方程. 考虑到气体密度取值的量级, 将高次项截断, 取 $p = ep + fp^2$.

对 $p_\beta = ep_\beta + fp_\beta^2$ 中密度求解, 得到

$$\rho_\beta = \frac{-e \pm \sqrt{e^2 + 4fp_\beta}}{2f} \quad (22)$$

液体密度决定只能取其中正值, 即

$$\rho_\beta = \frac{-e + \sqrt{e^2 + 4fp_\beta}}{2f}, \text{ 将其代入式(21)左端}$$

$$\int_p^{p_0} \frac{c_1}{\rho_\beta} dp_\beta = \int_p^{p_0} \frac{2fc_1}{-e + \sqrt{e^2 + 4fp_\beta}} dp_\beta, \text{ 令 } 2fc_1 = c_2, \text{ 则}$$

成为

$$\int_p^{p_0} \frac{c_1}{\rho_\beta} dp_\beta = \int_p^{p_0} \frac{c_2}{-e + \sqrt{e^2 + 4fp_\beta}} dp_\beta \quad (23)$$

设 $e^2 + 4fp_\beta = z$, 则 $p_\beta = \frac{z - e^2}{4f}$, 式(23)化为

$$\int_p^{p_0} \frac{c_2}{-e + \sqrt{e^2 + 4fp_\beta}} dp_\beta = \int_p^{p_0} \frac{c_2}{-e + \sqrt{z}} d \left(\frac{z - e^2}{4f} \right)$$

$$= \int_p^{p_0} \frac{c_2}{-e + \sqrt{z}} \frac{1}{4f} dz, \text{ 令 } \frac{c_2}{4f} = c_3$$

$$\text{则有 } \int_p^{p_0} \frac{c_1}{\rho_\beta} dp_\beta = \int_p^{p_0} \frac{c_3}{-e + \sqrt{z}} dz \quad (24)$$

设 $\sqrt{z} = t$, 则 $z = t^2$, 代入式(24)

$$\int \frac{c_3}{\sqrt{z} - e} dz = \int \frac{2c_3 t}{t - e} dt = \int \frac{2c_3(t - e) + 2c_3 e}{t - e} dt$$

$$= 2c_3 t + 2c_3 e \ln(t - e) + G \quad (G \text{ 为积分常数}) \quad (25)$$

$$\text{则 } \int_p^{p_0} \frac{c_1}{\rho_\beta} dp_\beta = 2c_3 \sqrt{e^2 + 4fp_0} + 2c_3 e \ln(\sqrt{e^2 + 4fp_0} - e) -$$

$$2c_3 \sqrt{e^2 + 4fp} - 2c_3 e \ln(\sqrt{e^2 + 4fp} - e)$$

$$= (2c_3 \sqrt{e^2 + 4fp_0} - 2c_3 \sqrt{e^2 + 4fp}) +$$

$$2c_3 e \ln \left(\frac{\sqrt{e^2 + 4fp_0} - e}{\sqrt{e^2 + 4fp} - e} \right) = \frac{2\sigma_0}{r+2\delta} \quad (26)$$

至此, 得到 Kelvin 方程的又一种形式

$$\rho_\alpha (\sqrt{e^2 + 4fp_0} - \sqrt{e^2 + 4fp}) + \rho_\alpha e \ln \left(\frac{\sqrt{e^2 + 4fp_0} - e}{\sqrt{e^2 + 4fp} - e} \right)$$

$$= \frac{2\sigma_0}{r+2\delta} \quad (27)$$

对式(21)进行另一种变化

$$\int_p^{p_0} \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} dp_\beta = \int_p^{p_0} \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} d(ep_\beta + fp_\beta^2)$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{\rho}^{\rho_0} \frac{\rho_{\alpha} e}{\rho_{\beta}} d\rho_{\beta} + \int_{\rho}^{\rho_0} \frac{\rho_{\alpha} f}{\rho_{\beta}} d\rho_{\beta}^2 \\
&= \rho_{\alpha} e \ln \frac{\rho_0}{\rho} + 2\rho_{\alpha} f(\rho_0 - \rho) \\
&= \frac{2\sigma_0}{r+2\delta} \quad (28)
\end{aligned}$$

式中, ρ 和 ρ_0 分别为某一温度下弯曲液面和平液面的蒸气密度, 给出了蒸气密度和曲率半径需要满足的关系。

式(27)和(28)的意义在于微、纳米尺度, 蒸气的压强和摩尔体积测量有难度, 如在计算压强时, 分子间作用张量的定义还存在一定分歧^[26,27], 而无论液体还是气体, 密度都比较容易测量。

2.2 考虑液体压缩性

液体物态方程表示为,

$$\nu_{\alpha}(p_{\beta}) = \nu_{\alpha 0} [1 - \kappa_T (p_{\beta} - p_{\alpha 0})] \quad (29)$$

式中, $\nu_{\alpha 0}$ 和 $p_{\alpha 0}$ 分别是液体平液面时在确定温度下的摩尔体积和压强, κ_T 为等温压缩系数, 温度一定时, 它们都是常数. p_{β} 代表蒸气压强, 在考虑液体可压缩时, ν_{α} 是 p_{β} 的函数。

将式(5)、(13)和(29)结合起来, 得到

$$\frac{\nu_{\beta}}{\nu_{\alpha 0} [1 - \kappa_T (p_{\beta} - p_{\alpha 0})]} - 1 = -\frac{2\sigma_0}{(r+2\delta)^2} \frac{dr}{dp_{\beta}} \quad (30)$$

将式(14)代入式(30), 有

$$\frac{\frac{A}{p_{\beta}} + B + Cp_{\beta} + Dp_{\beta}^2 + \dots}{\nu_{\alpha 0} [1 - \kappa_T (p_{\beta} - p_{\alpha 0})]} - 1 = -\frac{2\sigma_0}{(r+2\delta)^2} \frac{dr}{dp_{\beta}} \quad (31)$$

对式(31)积分得,

$$\begin{aligned}
&\int_{\rho}^{\rho_0} \left\{ \frac{\frac{A}{p_{\beta}} + B + Cp_{\beta} + Dp_{\beta}^2 + \dots}{\nu_{\alpha 0} [1 - \kappa_T (p_{\beta} - p_{\alpha 0})]} - 1 \right\} dp_{\beta} \\
&= \int_r^{\infty} -\frac{2\sigma}{(r+2\delta)^2} dr \quad (32)
\end{aligned}$$

令 $-\nu_{\alpha 0} \kappa_T = a$, $\nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0} = b$, 则

$$\begin{aligned}
&\int_{\rho}^{\rho_0} \left(\frac{\frac{A}{p_{\beta}} + B + Cp_{\beta} + Dp_{\beta}^2 + \dots}{ap_{\beta} + b} - 1 \right) dp_{\beta} \\
&= \int_{\rho}^{\rho_0} (-1) dp_{\beta} + \int_{\rho}^{\rho_0} \frac{A}{p_{\beta}(ap_{\beta} + b)} dp_{\beta} + \int_{\rho}^{\rho_0} \frac{B}{ap_{\beta} + b} dp_{\beta} + \\
&\int_{\rho}^{\rho_0} \frac{Cp_{\beta}}{ap_{\beta} + b} dp_{\beta} + \int_{\rho}^{\rho_0} \frac{Dp_{\beta}^2}{ap_{\beta} + b} dp_{\beta} + \dots \\
&= (p_0 - p) + \frac{A}{b} \ln \left(\frac{(ap+b)p_0}{(ap_0+b)p} \right) + \frac{B}{a} \ln \left(\frac{(ap_0+b)}{(ap+b)} \right) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{C(p_0 - p)}{a} + \frac{Cb}{a^2} \ln \left(\frac{ap+b}{ap_0+b} \right) + \frac{D}{a^3} \left\{ \frac{1}{2} [(ap_0+b)^2 - \right. \\
&\left. (ap+b)^2] - 2b(ap_0 - ap) + b^2 \ln \left(\frac{ap_0+b}{ap+b} \right) \right\} + \dots \quad (33)
\end{aligned}$$

将式(33)代入式(32)整理得

$$\begin{aligned}
&(p - p_0) + \frac{A}{\nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0}} \ln \left(\frac{(-\nu_{\alpha 0} \kappa_T p + \nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0}) p_0}{(-\nu_{\alpha 0} \kappa_T p_0 + \nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0}) p} \right) + \\
&\frac{B}{-\nu_{\alpha 0} \kappa_T} \ln \left(\frac{-\nu_{\alpha 0} \kappa_T p_0 + \nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0}}{-\nu_{\alpha 0} \kappa_T p + \nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0}} \right) + \frac{C(p - p_0)}{-\nu_{\alpha 0} \kappa_T} + \\
&\frac{C(\nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0})}{\nu_{\alpha 0}^2 \kappa_T^2} \ln \left(\frac{-\nu_{\alpha 0} \kappa_T p + \nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0}}{-\nu_{\alpha 0} \kappa_T p_0 + \nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0}} \right) + \frac{D}{\nu_{\alpha 0}^3 \kappa_T^3} \cdot \\
&\left\{ \frac{1}{2} [(-\nu_{\alpha 0} \kappa_T p_0 + \nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0})^2 - (-\nu_{\alpha 0} \kappa_T p + \nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0})^2] - \right. \\
&2(\nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0})(\nu_{\alpha 0} \kappa_T p - \nu_{\alpha 0} \kappa_T p_0) + \\
&\left. (\nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0})^2 \ln \left(\frac{-\nu_{\alpha 0} \kappa_T p_0 + \nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0}}{-\nu_{\alpha 0} \kappa_T p + \nu_{\alpha 0} + \kappa_T p_{\alpha 0}} \right) \right\} + \dots \\
&= \frac{2\sigma_0}{r+2\delta}
\end{aligned}$$

至此, 得到液体压缩性不可忽略情况下的 Kelvin 方程。

对于我们得到的式(18)、(19)和(27), 不考虑表面张力的尺度效应, 很容易转化为式(1)和(2). Thompson 等人^[28]的工作指出, 经典 Kelvin 方程并不像 Laplace 方程和 Tolman 方程一样对极小液滴成立, 需要修正. 他们也指出, 用分子动力学模拟来验证也由于气相压力的计算存在很大的不确定性而有相当的难度. 通过我们的推导工作可以看出, 当液滴半径小到一定量级, Tolman 长度等一些特征尺度量对饱和蒸气压的影响将逐渐加大, 以至于不可忽略。

3 结论

经典条件下的 Kelvin 方程在微观尺度受到限制, 其成立的一些基础性假设条件必须修正. 首先从液滴平衡条件推导出严格意义的 Kelvin 方程, 并证明可有效转化为经典形式. 在考虑表面张力与曲率半径关系的条件下, 利用 Tolman 方程, 对液体从压缩性可忽略和不可忽略两方面入手, 推导获得饱和蒸气压、蒸气摩尔体积、蒸气密度和液滴曲率半径等一系列关系式. 本文利用了级数形式的实际气体物态方程, 很容易转化为其它较简单物态方程形式. 对于以密度表示的新关系, 可用于分子动力学实验中的数据检测, 这部分理论工作是下一步数值计算的重要基础。

References

- 1 Wang, Z. X. A course in thermodynamics. 1st ed. Beijing: Peoples Education Press, 1964: 158–160 [王竹溪. 热力学简程. 第一版. 北京: 人民教育出版社, 1964: 158–160]
- 2 Thomson, W. *Phil. Mag.*, **1871**, **42**: 448
- 3 Rowlinson, J. S.; Widom, B. Molecular theory of capillarity. Oxford: Clarendon Press, 1982: 25–49
- 4 Mitropoulos, A. C. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, **317**: 643
- 5 Galvin, K. P. *Chemical Engineering Science*, **2005**, **60**: 4659
- 6 Chen, Y.; Wetzel, T.; Aranovich, G. L.; Donohue, M. D. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, **300**: 45
- 7 Siboni, S.; Volpe, C. D. *Computer and Mathematics with Applications*, **2008**, **55**: 51
- 8 Johnson, A. E. *Colloids and Surfaces A*, **2002**, **202**: 33
- 9 Marcelo, L.; Rafael, M.; Mariela, A. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, **267**: 429
- 10 Lovett, R.; Baus, M. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **108**: 635
- 11 Powles, J. G. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **1985**, **18**: 1551
- 12 Gibbs, J. W. Collected works. New York: Longmans Green and Company Press, 1928: 219–237
- 13 Moody, M. P.; Attard, P. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 8967
- 14 Park, S. H.; Weng, J. G.; Tien, C. L. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2001**, **44**: 1849
- 15 Haye, M. J.; Bruin, C. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**: 556
- 16 El Bardouni, H.; Mareschal, M.; Lovett, R.; Baus, M. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**: 9804
- 17 Nijmeijer, M. J. P.; Bruin, C.; van Woerkom, A. B.; Bakker, A. F. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 565
- 18 Tolman, R. C. *J. Chem. Phys.*, **1949**, **17**: 333
- 19 Koenig, F. O. *J. Chem. Phys.*, **1950**, **18**: 449
- 20 Buff, F. P. *J. Chem. Phys.*, **1955**, **23**: 419
- 21 Kondo, S. *J. Chem. Phys.*, **1956**, **25**: 662
- 22 Onnes, H. K. *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **1901**, **71**: 3
- 23 Napari, I.; Laaksonen, A. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**: 5796
- 24 Chia, C. S.; Yea, H. U. *Physical Review A*, **1977**, **15**: 355
- 25 Michael, P. M.; Phil, A. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **120**: 1892
- 26 Ikeshoji, T.; Hafskjold, B.; Furuho, H. *Molecular Simulation*, **2003**, **29**: 101
- 27 Varnik, F.; Baschnagel, J.; Binder, K. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**: 4444
- 28 Thompson, S. M.; Gubbins, K. E.; Walton, J. P. R. B.; Chantry, R. A. R.; Rowlinson, J. S. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **81**: 530